

水中化學需氧量檢測方法—密閉式重鉻酸鉀迴流法

中華民國 107 年 11 月 23 日環署授檢字第 1070007396 號公告
自中華民國 108 年 2 月 15 日生效
NIEA W517.53B

一、方法概要

化學需氧量 (Chemical oxygen demand, 簡稱 COD) 是水中有機物污染最常用的指標之一，本方法之測定程序為是在消化管中依序加入過量之重鉻酸鉀，硫酸及水樣後，於密閉消化管中在 150 °C 下加熱迴流；待反應完成後，以硫酸亞鐵銨滴定溶液中殘餘之重鉻酸鉀，由所使用之硫酸亞鐵銨體積，即可換算求得水樣中之化學需氧量。

二、適用範圍

本方法適用於氯離子濃度小於 2,000 mg/L，COD 值介於 10 mg/L 至 220 mg/L 之飲用水水源、地面水體、地下水體、放流水及廢(污)水之分析。若水樣 COD 值太高時，則須予適當稀釋後才能進行檢測。

三、干擾

- (一) 不同來源的水樣其基質各不相同。若待分析水樣中所含有機質濃度太高時，可能在樣品消化時因密閉試管中壓力過大而爆裂，因而造成實驗室與人員安全的危害。因此使用本方法時，分析人員須先瞭解水樣基質並判斷本法的適用性，以免造成傷害。
- (二) 吡啶 (Pyridine) 及其同類化合物因無法被氧化，將導致水樣 COD 值偏低的測定結果。
- (三) 揮發性之直鏈脂肪族化合物不易被氧化，迴流過程中所加入之硫酸銀試劑具有催化作用，可加速其分解。
- (四) 氯離子會被重鉻酸鉀氧化生成氯而產生正干擾，此種干擾可加入硫酸汞排除。當水樣量為 5 mL 時，加入 0.1 g 硫酸汞，假設氯離子濃度為 2,000 mg/L，則硫酸汞與氯離子之重量比為 10：1；若已知水樣中氯離子濃度小於 2,000 mg/L，則只要維持硫酸汞：氯離子 = 10：1 比例即可；但當氯離子濃度大於 2,000 mg/L 時，本方法即不適用。溴及碘離子之干擾與去除與氯離子相同。
- (五) 水樣中亞硝酸鹽氮濃度通常小於 1 mg/L，在此情況下干擾可忽略。至於高濃度亞硝酸鹽產生之干擾，可依每 1 mg 亞硝酸

鹽氮加入 10 mg 胺基磺酸 (Sulfamic acid) 來排除，惟在空白樣品中須加入相同量的胺基磺酸。

- (六) 無機鹽類如六價鉻離子、亞鐵離子、亞錳離子、硫化物、亞硝酸鹽氮及亞硫酸鹽等會因氧化還原反應而造成干擾。

四、設備與材料

- (一) 消化管 (Digestion vessels)：通常使用硼矽酸玻璃試管，其規格如下：16 mm × 100 mm，20 mm × 150 mm 或 25 mm × 150 mm。試管之蓋子另需備有鐵氟龍 (TFE) 的內襯。消化管於初次使用前，需先檢查管蓋的鐵氟龍內襯是否會滲漏，並以 20 % 硫酸清洗消化管及蓋以避免污染。依據檢測靈敏度的需求，可選用合適的消化管尺寸；對 COD 值較低的水樣，以選用 25 mm × 150 mm 的試管為宜，因其所取的水樣體積較大。

除上述規格之試管外，也可使用容量為 10 mL (直徑約為 20 mm) 的硼矽酸玻璃小瓶 (Borosilicate ampule)。水樣和試劑置入後，以封口器封合。

- (二) 加熱板塊 (Heating block)：板塊為鋁製，可自製或購自商用產品。板塊中孔洞的孔徑大小需與消化管之外徑相近，其深度約為 45 mm 至 50 mm。

- (三) 加熱器或烘箱 (Block heater or oven)：將加熱板塊置於加熱器中，加熱器上需設有溫度調控裝置，加熱時操作溫度為 150°C ± 2°C。若不使用加熱板塊與加熱器的組合，亦可將消化管直接放入烘箱中進行加熱。需注意的是，以烘箱加熱時，管蓋可能會有高溫下受損，而造成污染或漏失；因此，除非確知在 150°C 加熱 2 小時下，管蓋無受損之虞，否則應避免使用烘箱加熱。

- (四) 玻璃小瓶封口器 (Ampule sealer)。

- (五) 攪拌機或均質機。

- (六) 天平：可精稱至 0.1 mg。

- (七) 導電度計：具溫度補償功能。

五、試劑

- (一) 試劑水：去離子水。

- (二) 濃硫酸：分析級。
- (三) 硫酸，20%：取 200 mL 濃硫酸以試劑水定容至 1 L。
- (四) 氯離子試紙：測試範圍應包括 500 mg/L 至 3,000 mg/L，Merckoquant® Chloride test、QUANTOFIX® Chloride 或同級品。
- (五) 硫酸銀：分析級。
- (六) 硫酸汞：分析級。
- (七) 硫酸-硫酸銀試劑：於 2.5 L 濃硫酸中加入 25 g 硫酸銀，放置 1 天至 2 天（或以磁攪拌器攪拌數小時）使硫酸銀完全溶解；亦可使用已配妥之市售品。
- (八) 重鉻酸鉀標準溶液（標定用），0.008333 M：以試劑水溶解分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）於 1 L 量瓶中，以試劑水定容至標線。或精取市售 0.04167 M 重鉻酸鉀溶液 200 mL 於 1 L 量瓶中，以試劑水定容至標線。
- (九) 重鉻酸鉀標準溶液（消化用），0.008333 M：取 33.4 g 硫酸汞溶於 700 mL 試劑水中後，加入 167 mL 濃硫酸使上述溶液完全溶解，移入 1 L 量瓶，再稱取分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）加入 1 L 量瓶中，完全溶解後以試劑水定容至標線。或稱取分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）溶於 500 mL 試劑水中，加入適量市售之硫酸-硫酸汞試劑，使硫酸汞含量為 33.4 g/L，混合溶解，以試劑水定容至 1 L（如稱取分析級之重鉻酸鉀 2.4518 g（先在 150°C 烘乾 2 小時）溶於 500 mL 試劑水中，加入 167 mL 市售之 200 g/L 硫酸-硫酸汞試劑，混合溶解，以試劑水定容至 1 L）。
- (十) 菲羅啉 (Ferroin) 指示劑：溶解 1.485 g 1,10-二氮雜菲 (1,10-Phenanthroline monohydrate, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) 及 0.695 g 硫酸亞鐵於試劑水中定容至 100 mL。亦可使用已配妥之市售品。
- (十一) 硫酸亞鐵銨滴定溶液，0.025 M：溶解 9.75 g 硫酸亞鐵銨於試劑水中，加入 20 mL 濃硫酸，冷卻後定容至 1 L。使用前標定之。標定方法：取 0.008333 M 重鉻酸鉀標準溶液（標定用）10 mL，稀釋至約 100 mL，加入 30 mL 濃硫酸，冷卻

至室溫，加入 2 滴至 3 滴菲羅啉指示劑，以 0.025 M 硫酸亞鐵銨滴定，當溶液由藍綠色變為紅棕色時即為終點。

$$\text{硫酸亞鐵銨滴定溶液濃度}(M) = \frac{0.008333(M) \times 10(mL) \times 6}{\text{消耗之硫酸亞鐵銨滴定溶液體積}(mL)}$$

- (十二) COD 標準溶液：在 1 L 量瓶內溶解 0.0850 g 無水鄰苯二甲酸氫鉀（110°C 乾燥至恒重）於試劑水中，定容至標線，本溶液之理論 COD 值為 100 mg/L。在未觀察到微生物生長情況下，此溶液在棕色瓶內可冷藏保存至 3 個月。此標準溶液可視實際使用需求，依比例配製適當濃度。

六、採樣與保存

以玻璃瓶或塑膠瓶採集適量樣品約 100 mL（註 1），若無法於採樣後 15 分鐘內進行分析，應以濃硫酸調整 pH 值至 2 以下，並於 4°C ± 2°C 冷藏，保存期限為 7 天。

七、步驟

- (一) 每一水樣檢測前均須測定氯離子濃度，並記錄之。檢測方法可採用以下三種方法之一：

1. 導電度估算法：

未加保存試劑之水樣，依「水中導電度測定方法－導電度計法」（NIEA W203）測定水樣之導電度，導電度 ≤ 4,000 μmho/cm，視為氯離子濃度小於 2,000 mg/L，記錄導電度值；若導電度 > 4,000 μmho/cm，則依七（一）2 或七（一）3 測定氯離子濃度。

2. 氯離子試紙估算法：

未加保存試劑之水樣，以氯離子試紙測定水樣之氯離子濃度，氯離子濃度 ≤ 1,500 mg/L，視為氯離子濃度小於 2,000 mg/L，記錄氯離子濃度，氯離子濃度 ≥ 3,000 mg/L，視為氯離子濃度大於 2,000 mg/L，記錄氯離子濃度；氯離子濃度介於 1,500 mg/L 至 3,000 mg/L 間，則依七（一）3 測定氯離子濃度。

3. 氯離子濃度檢測方法：

依「水中氯鹽檢測方法－硝酸汞滴定法」（NIEA W406）或

「水中氯鹽檢測方法—硝酸銀滴定法」(NIEA W407)或「水中陰離子檢測方法—離子層析法」(NIEA W415)測定水樣之氯離子濃度，記錄氯離子濃度。

若已知水樣中含有非氯離子之其他鹵離子(溴離子及碘離子)，則選用適當檢測方法分別檢測，並相加合計。

- (二) 參考表一的建議，選擇適當之樣品及試劑體積。將重鉻酸鉀標溶液(消化用)、硫酸-硫酸銀試劑放入消化管中，混合後冷卻。
- (三) 待分析水樣中若有懸浮物質存在時，可先以攪拌機或均質機打碎攪勻。
- (四) 將水樣沿管壁小心地加入上述消化管中，使水樣留在上層，蓋妥蓋子，並倒轉數次直至完全混合。混合之際可能會有激烈的反應，操作者應注意臉部和手的安全防範措施。
- (五) 將消化管放進已事先預熱至 $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的加熱板塊或烘箱中，加熱迴流 2 小時。
- (六) 加熱過程中若發現反應太劇烈時，應即切斷電源，停止加熱。重新取該水樣，予適度稀釋，及添加試劑後，先不加蓋子，置於加熱板塊中加熱，觀察其反應是否仍然劇烈；若是，則繼續予以稀釋，直至不起劇烈反應為止。選擇最適當之稀釋倍數，再依上述步驟進行分析。
- (七) 加熱反應完成後，取出試管置於試管架上，冷卻至室溫。打開蓋子，將溶液倒入三角瓶中，以試劑水淋洗消化管數次，將淋洗液一併收集於三角瓶中，並於瓶內置入小磁石。
- (八) 在上述溶液中滴加 2 滴至 3 滴菲羅啉試劑，在磁石攪拌下以 0.025 M 的硫酸亞鐵銨溶液滴定。滴定終點會有明顯的顏色變化，由藍綠色改變成紅棕色。
- (九) 同時以試劑水進行空白試驗。
- (十) 同時以鄰苯二甲酸氫鉀標準溶液做查核樣品分析，以評估分析技術及試劑品質。

八、結果處理

$$\text{化學需氧量 (mg/L)} = \frac{(A-B) \times M \times 8,000}{V}$$

A：空白樣品分析時滴加之硫酸亞鐵銨滴定液體積(mL)

B：樣品分析時滴加之硫酸亞鐵銨滴定液體積(mL)

M：硫酸亞鐵銨滴定液的莫耳濃度(M)

V：水樣體積(mL)

九、品質管制

- (一) 空白樣品分析：每批次樣品至少執行 2 次空白分析，取滴定 mL 數平均值。
- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，回收率應在 85% 至 115% 範圍內。
- (四) 添加樣品分析：本方法不執行添加分析。

十、精密度與準確度

- (一) 國外資料顯示，60 個含 KHP 的合成樣品（COD 濃度為 200 mg/L）經六個實驗室測試，得到的結果如下：

測試項目	氯鹽 (mg/L)	回收濃度 (mg/L)	標準偏差 (%)
COD	0	195	5.6
COD	100	208	4.8

- (二) 國內某單一實驗室對 100 mg/L 不含氯鹽之品管樣品及 100 mg/L 含 1,800 mg Cl⁻/L 氯鹽樣品進行分析，結果如下所示：

測試項目	樣品濃度 (mg/L)	氯鹽 (mg/L)	回收濃度 (mg/L)	標準偏差 (%)	分析次數
COD	100.0	0	98.9	3.6	22
COD	100.0	1,800	103	5.8	9

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署。1998年6月。修訂已公告無機類水質檢測方法，EPA-87-1302-03-01 計畫報告。
- (二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Ed., pp. 5-20 ~ 5-21. APHA, Washington, D.C., USA. 2017.
- (三) ASTM, 2006, D1252-06, Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water.

註1：如要以七、(一)3. 測定氯離子濃度，須依其方法另採集足夠量樣品以供分析。

註2：本檢驗相關之廢液，依含汞無機廢液處理。

註3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 使用不同消化管時所用的樣品與試劑量

消化容器	樣品 (mL)	重鉻酸鉀標準 溶液(消化 用)(mL)	硫酸-硫酸 銀試劑(mL)	總體積 (mL)
16 mm × 100 mm 試管	2.5	1.5	3.5	7.5
20 mm × 150 mm 試管	5.0	3.0	7.0	15.0
25 mm × 150 mm 試管	10.0	6.0	14.0	30.0
10 mL 玻璃小瓶	2.5	1.5	3.5	7.5